

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer B., Hermanns K., Smith D.C. Formaldehyde release from ureaformaldehyde bonded wood products // *J. of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium*, 1984. N 40. S. 27-39.

2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.

3. Дронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Карбамидоформальдегидные смолы для производства малотоксичных древесностружечных плит//Плиты и фанера: Обзор,информ.1987.№ 1.31с.

4. Азаров В.И. Применение модифицированных карбамидоформальдегидных смол в деревообрабатывающей промышленности. М.: Лесная пром-сть, 1981. 86 с.

5. Тиме Н.С., Меньшикова Н.Г. Влияние катализаторов на процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы в условиях получения древесноволокнистых плит средней плотности//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз,сб. Свердловск, 1982. С.33-39.

6. ГОСТ 14231-78. Смолы карбамидоформальдегидные. М.: Изд-во стандартов, 1980. 17 с.

7. Уокер В. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 602 с.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных
И.Ф.Козловский, И.М.Шевко

(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ДСП НА ОСНОВЕ
КАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ТЕХНИЧЕСКИМИ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ

На кафедре древесных пластиков и плит лесотехнической академии разработана композиция совмещенного связующего на основе карбамидной смолы и технических лигносульфонатов с персульфатом аммония, позволяющая заменить 20.. 30% карбамидной смолы многотоннажным отходом сульфит-

ного производства целлюлозы [1]. Промышленные испытания древесностружечных плит на основе совмещенного связующего показали, что плиты имеют более высокие показатели водостойкости по сравнению с показателями контрольных плит на основе карбамидной смолы с хлоридом аммония [2]. Это дало основание приступить к разработке связующего, содержащего карбамидную смолу и лигносульфонаты, для ДСП повышенной водостойкости.

Наиболее гидрофильным компонентом совмещенного связующего является лигносульфонат, поэтому основные усилия направлены на образование нерастворимого полимерного комплекса лигносульфонат-карбамидная смола в условиях получения древесностружечных плит. С этой целью в композицию окисленных лигносульфонатов вводили ионы поливалентных металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} в виде солей органических и неорганических кислот. Ионы данных металлов могут образовывать ионные и координационные связи с реакционными группами лигнина, а также окислять его [3, 4].

Использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ и технические лигносульфонаты на Са-Na основании Сысского ЦБК. Перед добавлением персульфата аммония лигносульфонаты нейтрализовали до pH 6 едким натром. Количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ составляло 6% от массы абсолютно сухого лигносульфоната. Соли металлов вводили в виде 20-процентного водного раствора.

Исследования показали, что соли меди, цинка и алюминия несколько снижают время отверждения связующего, при этом его жизнеспособность сохраняется на требуемом уровне (табл.1)

Введение сульфата двухвалентного железа вызвало резкое уменьшение жизнеспособности связующего. Даже в присутствии небольших количеств FeSO_4 происходит быстрое нарастание вязкости связующего, что делает его непригодным для использования в производстве ДСП. Во всех случаях введение ионов металлов повышает водостойкость совмещенного связующего (табл.2). Так, в композиции с 20% лигносульфонатов содержание веществ, растворимых в воде, в присутствии 0,5% CuSO_4 снижается в среднем на 25% по сравнению с этим показателем

Таблица 1

Влияние композиции связующего на время желатинизации

Добавки	Количество добавок, % от абс.сух. ЛС	Время желатинизации связующего в зависимости от количества ЛС, %			
		при 100°Сс		при 20°Сч	
		20	30	20	30
-	-	85	80	12	12
Сульфат меди	0,2	82	76	16	7
	0,5	78	68	13	7
	1,0	74	64	10	4
	2,0	60	58	7	4
Ацетат меди	0,2	75	74	15	12
	0,5	68	62	15	12
Сульфат цинка	0,2	86	82	15	7
	0,5	84	78	12	6
	1,0	80	73	12	6
	2,0	72	66	7	5
Ацетат цинка	0,2	87	85	15	12
	0,5	82	80	15	12
Сульфат алюминия	0,2	85	78	12	8
	0,5	81	75	10	8
	1,0	75	68	8	7
	2,0	68	62	7	6
Сульфат железа (П)	0,1	79	80	6	5
	0,2	70	69	3	3
Сульфат магния	0,2	102	90	16	10
	0,5	98	89	16	7
	2,0	90	83	10	7

Таблица 2

Влияние солей металлов на водостойкость совмещенного связующего, отвержденного в течение 5 мин при 100°C

Добавки	Количество добавок, % от абс.сух. ЛС	Содержание веществ, растворимых в воде, %, в зависимости от количества ЛС в связующем, %	
		20	30
1	2	3	4
—	—	18,7	20,5
Сульфат меди	0,5	14,5	17,8
	1,0	14,4	17,5
	2,0	14,2	17,4
Ацетат меди	0,5	13,2	14,1
Сульфат цинка	0,5	15,3	16,0
	1,0	15,1	15,7
Ацетат цинка	0,5	16,0	17,2
Сульфат алюминия	0,5	15,7	18,5
	1,0	15,5	18,4
	2,0	15,2	18,3
Сульфат магния	0,5	16,9	19,8
	1,0	16,6	19,6
Сульфат железа (П)	0,5	17,3	20,0

в связующих без модифицирующей добавки (табл.2). Дальнейшее увеличение концентрации солей сульфата меди в связующем практически не влияет на водостойкость связующего.

При изучении влияния условий модификации лигносульфонатов на свойства совмещенного связующего использовали метод планирования эксперимента по схеме латинского квадрата 3х3 (табл.3-5) [5].

Таблица 3

Исходные данные

Факторы	Обозначения факторов	Уровни факторов	
		обозначение	значение
рН лигносульфоната	A	a_1	6,5
		a_2	7,0
		a_3	7,5
Содержание $(NH_4)_2S_2O_8$, %	B	b_1	5,0
		b_2	6,0
		b_3	7,0
Количество $CuSO_4$, %	C	c_1	0,2
		c_2	0,5
		c_3	0,8

Рассматривали влияние указанных факторов при температуре $100^{\circ}C$ в течение 5 мин на время желатинизации связующего (y_1), содержание водорастворимых веществ (y_2) и свободного формальдегида (y_3) в нем.

Таблица 4

Экспериментальные данные – содержание водорастворимых веществ в совмещенном связующем

Результаты наблюдений				Итоги по строкам
A	B			
	B ₁	B ₃	B ₂	
a ₂	c ₃ 15,09	c ₂ 15,15	c ₁ 16,27	A ₂ = 46,51
a ₁	c ₂ 17,06	c ₁ 17,84	c ₃ 17,19	A ₁ = 52,09
a ₃	c ₁ 19,69	c ₃ 18,93	c ₂ 18,10	A ₃ = 56,72
Итоги:				
по столбцам	B ₁ = 51,84	B ₃ = 51,92	B ₂ = 51,56	
по букве	C ₁ = 53,80	C ₂ = 50,31	C ₃ = 51,21	

Таблица 5

Дисперсионный анализ				
Источник дисперсии	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Средний квадрат	Критерий Фишера
A	2	17,43	8,715	54,490
B	2	0,02	0,01	0,062
C	2	2,21	1,105	6,906
Остаток (ошибка)	2	0,32	0,16	$F_{\text{табл.}} = 5,3$
Общая сумма	8	19,98	—	—

Значимым оказалось влияние факторов A ($F_a > F_{\text{табл.}}$) и C.

Было получено уравнение регрессии, описывающее влияние указанных факторов на содержание водорастворимых веществ в отвержденном связующем:

$$y_2 = 17,15 + 0,77x_1 - 0,43x_3 + 0,013x_2, \quad (1)$$

где $x_1 = A$, $x_2 = B$, $x_3 = C$.

Если пренебречь влиянием фактора B (содержание персульфата аммония), то уравнение примет вид $y_2 = 17,5 + 0,77x_1 - 0,43x_3$.

При анализе полученного уравнения можно отметить, что наибольшее влияние на водостойкость совмещенного связующего оказывает величина pH лигносульфоната. Содержание водорастворимых веществ в связующем снижается при уменьшении pH, поскольку в этом случае катализируется процесс отверждения основного компонента совмещенного связующего – карбамидной смолы. Увеличение количества сульфата меди в лигносульфонате также вызывает снижение содержания водорастворимых веществ.

В аналогичной схеме были получены уравнения регрессии, описывающие влияние данных трех факторов (см. табл. 3) на содержание свободного формальдегида в отвержденном связующем (y_3) и время желатинизации при 100°C (y_1):

$$y_1 = 77,33 + 2,83x_1 - 16x_2 - 2,83x_3, \quad (2)$$

$$y_3 = 0,759 - 0,069x_1 - 0,097x_2 + 0,06x_3. \quad (3)$$

В этих уравнениях незначимым оказалось влияние количества сульфата меди. Уменьшить содержание свободного формальдегида в связующем и, следовательно, в плитах можно при увеличении pH лигносульфоната и количества персульфата аммония. Оптимальные условия модификации лигносульфонатов: pH 7, содержание $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -5, CuSO_4 -0,3% от массы абсолютно сухого лигносульфоната.

Были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты на основе связующего, содержащего карбамидную смолу и лигносульфонаты, модифицированные по разработанному режиму. Содержание связующего в наружных слоях 15, во внутреннем слое - 12% от массы абсолютно сухой древесины. Плиты испытаны по стандартной методике. Эмиссию формальдегида определяли методом WKI после выдержки образцов в течение 4 ч при 60°C. Концентрацию формальдегида в растворе определяли фотокалориметрически с ацетилацетоном.

Свойства древесностружечных плит с совмещенным связующим в зависимости от количества лигносульфонатов, %

	100% КФ-МТ	15/20*	15/30*
Плотность, кг/м ³ . . .	710	720	
Предел прочности, МПа:	а		
при статическом изгибе	25,6	30,8	32,4
при растяжении перпендикулярно поверхности	0,35	0,42	0,53
Разбухание за 24 ч, %	8,8	5,1	4,8
Эмиссия формальдегида, мг/100 г плиты	36,4	21,6	17,2

* В числителе - ЛС в наружном, в знаменателе - во внутреннем слое.

Перед осмолением древесные частицы были обработаны парафином в количестве 1% от массы абсолютно сухой древесины. Температура прессования 160°C , его продолжительность 0,3 мин/мм. Испытания плит показали эффективность применяемого связующего на основе карбамидной смолы и технических лигносульфонатов, обработанных персульфатом аммония и сульфатом меди. Полученные плиты по своим свойствам соответствуют требованиям действующего стандарта, предъявляемым к водостойким плитам, при этом достигается значительная экономия карбамидной смолы.

Литература

1. Ас. 1237433 СССР. МКИ⁴ В 27 N 3/02. Способ получения древесностружечных плит/А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, Б.В.Рошмаков и др. (СССР)//Открытия. Изобретения. 1986. № 22. С.70.

2. Влияние композиции связующего с техническими лигносульфонатами на свойства древесностружечных плит/Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Шембах А.П., Козловский И.Ф.//Повышение эффективности производства древесных плит: Сб.трудов ВНИИдрев. Балабаново. 1986. С.15-20.

3. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность. 1964. 864 с.

4. Smith P.K., Mc Donought T.Y. Transition metal ion catalysis of the reaction of a residual Lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide //Svensk papperstidning. 1985. Vol.2. N 12. R. 106-112.

5. Маркова Е.В., Лисенков А.Н. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей. М.: Наука, 1973. С.15-29.